

分析事例の紹介

TG-MS 装置を用いた Boc 基分解過程の解析

キーワード

- ✓ 発生ガス分析
- ✓ 示差熱天秤/質量分析法
- ✓ TG-DTA/GCMS

装置 TG-DTA8122 (Rigaku)
 GCMS-QP2010Plus (島津製作所)



はじめに

$tert$ -ブトキシカルボニル基 (Boc 基) は、アミノ基に対して最もよく用いられる保護基の一つである。一般的に Boc 基の脱保護は酸性条件下で行われるが、加熱条件下でも、イソブテンおよび二酸化炭素の発生を伴いながら脱離することが知られている。本稿では Boc 基を有する化合物 **A** の脱保護過程を TG-DTA/MS で分析した事例を紹介する。

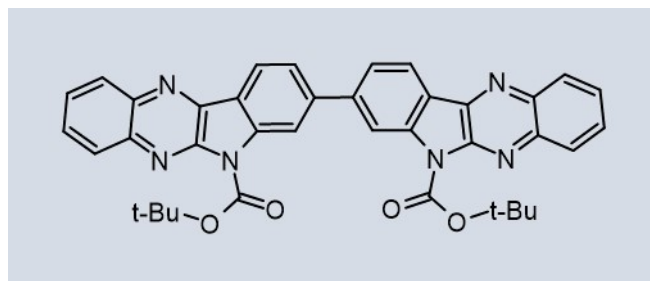


図 1. 化合物 **A** の構造式 (提供: 名古屋市工業研究所 林英樹 氏)

実験

TG-DTA/MS の測定条件を以下に示す。

TG-DTA

- 温度プログラム：室温 - 300 °C (10 °C/min.)
- 測定雰囲気：ヘリウム
- トランスファーライン温度：350 °C

GC-MS

- カラム：フュースドシリカキャピラリーチューブ (1m)
- 気化室, カラムオープン温度：300 °C
- イオン源温度：250 °C
- m/z スキャン範囲：10 - 500

結果

図 2 に、TG-DTA/MS 測定結果を示した。200 °C 付近から急激な重量減少が確認され、DTA および MS でも重量減少に対応した吸熱ピークとフラグメントイオンが観測された。150 °C - 250 °C 間の重量減少率は 26% であり、Boc 基脱離により生じる重量減少の理論値 32% に近い値が得られた。

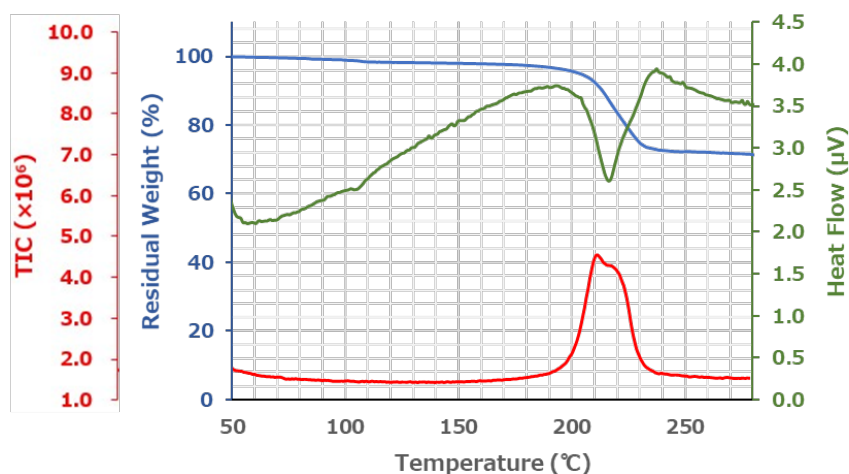


図 2. 化合物 A の TG-MS 測定結果

[青: TG, 緑: DTA, 赤: トータルイオンクロマトグラム (TIC)]

図 3 に 180 °C から 240 °C にかけて検出された分解ガスの平均マススペクトルを示した。得られたマススペクトルから、イソブテンと二酸化炭素に由来するフラグメントイオンピークが確認できる。従って、200 °C 付近からの重量減少は、Boc 基の熱分解に伴うものであると判明した。

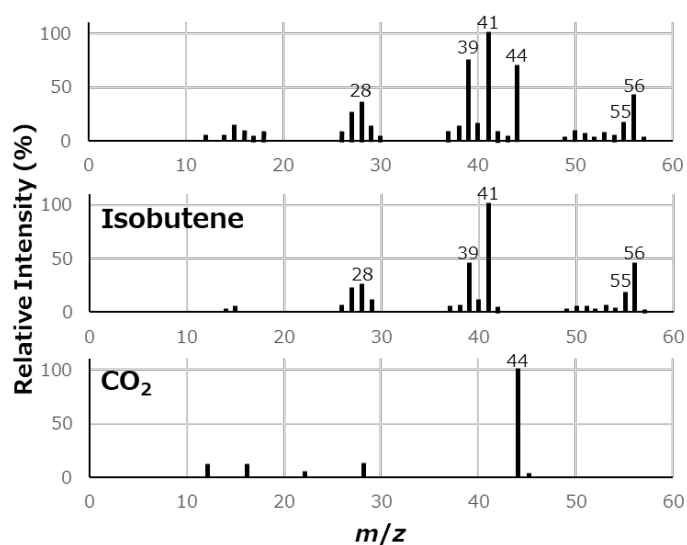


図 3. 分解ガスのマススペクトル (上段)

まとめ

TG-MS を用いて Boc 基の分解反応の過程を解析した。Boc 基の分解は 200 °C 付近から開始し、分解に伴ってイソブテンと二酸化炭素が発生していることを質量分析から明らかにした。このように、TG-DTA/MS は熱分析時の状態変化と発生ガスを詳細に解析できるため、非常に有用な分析装置である。

静岡理科大学 先端機器分析センター www.sist.ac.jp/kiki/

Advanced Instrumental Analysis Center,
Shizuoka Institute of Science and Technology



〒437-8555
静岡県袋井市豊沢2200-2
TEL : 0538-45-0175
E-mail : kiki@ob.sist.ac.jp